

Mia Vaija

# POLTTOAINEEN VARASTOINTI VETYAUTOISSA

Opinnäytetyö  
Auto- ja kuljetustekniikka


Huhtikuu 2014




MAMK

University of Applied Sciences

# KUVAILULEHTI

 <b>MAMK</b> University of Applied Sciences		<b>Opinnäytetyön päivämäärä</b>  7.4.2014	
<b>Tekijä(t)</b> Mia Vaija		<b>Koulutusohjelma ja suuntautuminen</b> Auto- ja kuljetustekniikka	
<b>Nimeke</b>  Polttoaineen varastointi vetyautoissa			
<b>Tiivistelmä</b>  <p>Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää nykyiset ja mahdollisesti tulevaisuudessa käytettävät keinot varastoida polttoainekäyttöön tarkoitettua vetyä ajoneuvoissa. Tarkoituksena oli tehdä katsaus varastointitapoihin ja niiden tämän hetkiseen tilanteeseen, vertailla niitä ja selvittää niihin liittyvät ongelmat sekä luoda samalla nykytilanteesta yleiskuvan antava suomenkielinen opas vetytaloudesta kiinnostuneille lukijoille ja autoalan opiskelijoille.</p> <p>Työ on kirjallisuustutkimus, joka perustuu pääasiassa englanninkielisiin lähteisiin. Lähteiden käytössä on kiinnitetty erityistä huomiota niiden luotettavuuteen. Yksityiskohtaisen tiedon löytäminen aiheesta oli vaikeaa ehkä siksi, ettei uudesta teknologiasta haluta antaa tietoa yleiseen käyttöön. Työssä pyrittiin kuitenkin luomaan mahdollisimman kattava kuva sen aiheesta.</p> <p>Opinnäytetyön teon tuloksena saatiin luotua kirjallinen selvitys eri varastointitavoista sekä niiden yleisyydestä, ongelmista ja tulevaisuuden mahdollisuuksista. Lisäksi työstä ilmenee vedyn käytöstä koituvat edut nykyisiin fossiilisia polttoaineita käyttäviin ajoneuvoihin verrattuna.</p>			
<b>Asiasanat (avainsanat)</b>  vety, polttoainesäiliöt, polttokennot, hydridit, kemialliset reaktiot			
<b>Sivumäärä</b>  20	<b>Kieli</b>  Suomi	<b>URN</b>	
<b>Huomautus (huomautukset liitteistä)</b>			
<b>Ohjaavan opettajan nimi</b>  Kari Ehrnrooth		<b>Opinnäytetyön toimeksiantaja</b>	

## DESCRIPTION

 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;"> <div style="font-size: 2em; font-weight: bold; margin: 0;">MAMK</div> <div style="font-size: 0.8em; margin: 0;">University of Applied Sciences</div> </div>		<b>Date of the bachelor's thesis</b>  7.4.2014	
<b>Author(s)</b>  Mia Vaija		<b>Degree programme and option</b>  Automotive and Transport Engineering	
<b>Name of the bachelor's thesis</b>  Fuel Storage in Hydrogen Vehicles			
<b>Abstract</b>  <p>The goal of the thesis was to investigate the existing and possible future ways of storing hydrogen fuel in vehicles. The purpose was to create an overview on storage media and their status at the moment, compare them and investigate the problems related to them, and create a guide in Finnish for readers and automotive students interested.</p> <p>The thesis is a literature research mainly based on English sources. The reliability of the sources was an important factor. Finding detailed information on the subject was hard perhaps because the knowledge is concealed from the public on purpose. However, the research was done as comprehensively as possible.</p> <p>As the result of the thesis there is a written research on different storage media and their commonality, problems and possibilities in the future. In addition the thesis clarifies the pros of hydrogen vehicles when compared to the contemporary fossil fuel vehicles.</p>			
<b>Subject headings, (keywords)</b>  hydrogen, fuel tanks, fuel cells, hydrides, chemical reactions			
<b>Pages</b>  20	<b>Language</b>  Finnish	<b>URN</b>	
<b>Remarks, notes on appendices</b>			
<b>Tutor</b>  Kari Ehrnrooth		<b>Bachelor's thesis assigned by</b>	

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	1
2	VETY ALKUAINENA .....	2
3	VEDYN KÄYTTÖ POLTTOAINEENA .....	3
3.1	Polttomootorit.....	3
3.2	Polttokennot.....	4
4	VARASTOINTITAVAT AUTOISSA.....	6
4.1	Kaasumainen vety.....	6
4.1.1	Säiliötyypit ja -materiaalit.....	7
4.1.2	Ongelmakohdat ja ratkaisut .....	8
4.1.3	Polttoaineen tankkaus .....	8
4.2	Nestemäinen vety.....	9
4.2.1	Säiliömateriaalien valinta ja eristys .....	10
4.2.2	Ongelmakohdat ja ratkaisut .....	10
4.3	Metallihydridit .....	10
4.3.1	Metallihydridityypit ja erilaiset metallihydridit.....	11
4.3.2	Käyttö ajoneuvoissa .....	12
4.4	Muut varastointitavat .....	12
4.4.1	Hiilivedyt .....	12
4.4.2	Ammoniakki .....	14
4.4.3	Boorihydridit.....	14
5	VARASTOINTITAVAT VERTAILUSSA.....	16
6	POHDINTA .....	17
	LÄHTEET.....	19

## 1 JOHDANTO

Maapallon öljyvarojen ehtyminen ja hiilidioksidipäästöjen lisääntyminen on ajanut eri teollisuudenalat, myös autoteollisuuden, kehittämään vaihtoehtoisia energianlähteitä. Sähkö- ja hybridiautot valtaavat markkinoita, ja etanolilla ja biokaasulla on pyritty pienentämään liikenteen aiheuttamia haitallisia päästöjä. Sähkö on kuitenkin kallista, eivätkä muutkaan polttoaineet ole palaessaan täysin puhtaita päästöistä. Siksi on alettu kehittää vetytoimisia ajoneuvoja, joiden ainoa polttoaineen palamisesta syntyvä tuote on vesi.

Vety ei kuitenkaan toistaiseksi ole täysin puhdas polttoaine, sillä se valmistetaan pääasiassa maakaasusta. Tällöin sivutuotteena syntyy hiilidioksidia, jonka uskotaan nopeuttavan ilmaston lämpenemistä. Ennen kuin vetyä voidaan siis kutsua täysin saasteettomaksi energiamuodoksi, tulee vedyn valmistaminen päästöttömästi tehdä mahdolliseksi esim. aurinkovoiman avulla. Lisäksi vedyn jakeluun tarvitaan erityisiä vetyasemia, joilta polttoaine voidaan tankata turvallisesti ja kohtuullisessa ajassa ajoneuvoon. Tällaista infrastruktuuria ollaan vasta luomassa, ja varsinkin Suomessa jakeluverkoston rakennustyö on vasta alussa.

Vetyä voidaan käyttää polttoaineena joko polttokennossa tai polttomoottorissa, nykyasuuntauksen mukaisesti enimmäkseen polttokennossa. Se on kuitenkin kaikista tunnetuista alkuaineista kevyin, ja sillä on pieni tiheys, minkä vuoksi sen käsittely ja varastointi etenkin liikkuvissa kohteissa on haasteellista. Toistaiseksi on onnistuttu suunnittelemaan ja ottamaan ajoneuvoissa käyttöön vetysäiliöitä, joissa voidaan varastoida kaasumaista tai nestemäistä vetyä. Vielä kehitysvaiheessa ovat erilaiset yhdisteet tai muut aineet, joihin vety voidaan liittää tankattaessa ja joista se voidaan purkaa polttoainekäyttöön.

Vetytalouden povataan syrjäyttävän sähkökäyttöiset ajoneuvot, joissa sähkö varastoidaan akkuihin. Vetyautojen käytösäde on ainakin nykyaikaisten sähköautojen käytösädettä pidempi, eikä vetyauto vaadi latausta, vaan sähkömoottorin vaatima energia saadaan mukana kuljetettavasta polttoaineesta. Kun vedyn valmistukseen liittyvät ongelmat saadaan ratkaistua ja vaadittava jakeluverkosto rakennettua sekä vetyautojen hinta kohtuulliselle tasolle, voi vetykäyttöisten ajoneuvojen leviäminen vähentää merkittävästi tieliikenteen aiheuttamaa ympäristökuormaa.

## 2 VETY ALKUAINENA

Vetyä esiintyy koko maailmankaikkeudessa, ja se onkin yleisin alkuaine /1/. Se on myös kevyin tunnettu alkuaine, moolimassaltaan 1,008 g/mol, ja esiintyy puhtaana vain kaksiatomisena yhdisteenä ( $H_2$ ), joka on NTP-olosuhteissa kaasu. Puhdasta vetyä on maapallolla vain 0,14 % maaperästä ja noin yksi miljoonasosa ilmakehän kaasuista /1/. Planeetallamme suurin osa vedystä on sitoutunut happeen muodostaen vettä  $H_2O$ , mutta veden lisäksi vetyä on mm. hiilivedyissä, hapoissa ja alkoholeissa.

Vety esiintyy siis  $0^{\circ}C$ :ssa ja 1 baarin paineessa kaasuna. Sen sulamispiste on  $-259,4^{\circ}C$  ja kiehumispiste  $-252,9^{\circ}C$ , joten se esiintyy nesteenä melko kapealla lämpötila-alueella. Taulukossa 1 on esitetty joitakin vedyn ominaisuuksia. Vertailuaineena on happikaasu  $O_2$ . Arvot ovat NTP-oloissa, ellei toisin ole mainittu.

**TAULUKKO 1. Vedyn ja hapen ominaisuuksia /12, s. 78-79/**

Aine	Tiheys $kg/m^3$	Sulamispiste $^{\circ}C$	Kiehumispiste $^{\circ}C$	Ominaislämpökapasiteetti ( $0^{\circ}C$ ) $kJ/(kg \cdot K)$
$H_2$	0,089	-259,4	-252,9	14,24
$O_2$	1,429	-218,4	-183,0	0,92

Vedyn energiatiheys massayksikköä kohden on korkeampi kuin bensiinillä ja dieselillä, 33,3 kWh/kg /5, s. 12/. Vetykaasulla on kuitenkin ilmakehän paineessa hyvin matala tiheys, minkä vuoksi myös sen energiatiheys tilavuusyksikköä kohden on pieni. Siksi polttoainekäyttöistä vetyä on kannattamatonta varastoida normaalilämpötilassa ja – paineessa, ja se onkin järkevämpää joko puristaa pienempään tilavuuteen tai lämpötilaa laskemalla muuttaa nesteeksi. Matalan tiheyden vuoksi vety nousee ilmassa ylöspäin, jolloin esimerkiksi suljetuissa tiloissa säiliöstä vuotaessaan se kertyy katonrajaan.

Vaikka vedyn energiatiheys massayksikköä kohden on yleisimpiä polttoaineita korkeampi, on sen syttyvyys huonompi: jotta vety voi syttyä palamaan, tulee sitä olla ilmassa 4-75 %, kun taas bensiinillä vastaava pitoisuusväli on 1-7,6 % /5, s. 14 - 16/. Toisaalta ilmaan sekoittuneen vedyn sytyttämiseen riittää pieni energiamäärä, vain 0,017 MJ. Suurimmalla osalla muista syttyvistä aineista tämä arvo vaihtelee välillä 0,1-0,3

MJ. Vedyn itsesyttymislämpötila on ilmassa 520 °C, ja liekin nopeus on 2,7 m/s. /5, s. 56./

Vety on myrkytön, hajuton, väritön ja mauton kaasu, eikä aiheuta pieninä pitoisuuksina hengitettynä ongelmia. Se ei itsessään ole energianlähde, mutta sitä voidaan käyttää energiankuljettimena ja sitä voidaan valmistaa vain muista energianlähteistä, kuten fossiilisista polttoaineista, uusiutuvista luonnonvaroista tai ydinvoimalla erilaisilla prosesseilla. Vety on myös polttoaineena puhdas, sillä sen käytöstä syntyy polttoainepäästönä vain vettä. /5, s. 11 - 12./ Vedyn valmistus ei kuitenkaan toistaiseksi ole täysin ympäristöystävällistä, sillä vety saadaan pääasiassa maakaasusta höyryreformoinnilla, jossa vedyn ja hiilen väliset sidokset rikotaan ja hiili hapetetaan hiilidioksidiksi. Reaktiotuotteina syntyy vetyä ja hiilidioksidia. Vetyä saadaan myös kiinteää biomassaa kaasuttamalla ja erottamalla vety kaasusta, mutta saadun vedyn puhtausaste on huono eikä tätä tapaa voida siksi vielä käyttää vedyn tuotantoon. Kun tarvitaan hyvin puhdasta vetyä, on veden hajottaminen elektrolyysillä hyvä vaihtoehto: siinä vesi hajotetaan vedyksi ja hapeksi sähköenergian avulla. Ongelmaksi elektrolyysillä tuotetussa vedyssä muodostuu kuitenkin sähkön hinta, jonka vuoksi tämä tuotantotapa on muita kalliimpi. Tulevaisuudessa vetyä voidaan mahdollisesti tuottaa vedestä myös uusiutuvien luonnonvarojen, kuten aurinkoenergian, avulla. /10./

### **3 VEDYN KÄYTTÖ POLTTOAINEENA**

Vetyä voidaan käyttää polttoaineena polttomoottoreissa tai polttokennoissa, mutta nykyään polttokennot ovat huomattavasti suositumpi käyttösovellus niiden paremman hyötysuhteen ja pienempien päästöjen vuoksi.

#### **3.1 Polttomoottorit**

Polttomoottoreissa käytettäessä vety palaa bensiinin ja dieselin tapaan yhtyen happeen ja tuottaen reaktiotuotteena vettä. Vety syötetään varastointitavasta riippumatta kaasumaisena moottoriin kaasunsyöttöjärjestelmän avulla ja sytytetään kipinällä, sillä vetykaasu ei syty moottorissa itsestään. Polttomoottori voi toimia myös vetykaasulla ja bensiinillä tai dieselillä, jolloin polttoainesäiliön täydennys on helpompi toteuttaa nykyisen jakeluverkoston puitteissa. Haitallisten pakokaasupäästöjen määrää saadaan

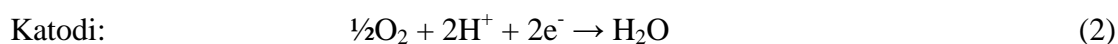
näin vähennettyä perinteiseen polttomoottoriin verrattuna, mutta niistä ei päästä kokonaan eroon. /9./

1900-luvun puolivälin jälkeen useat autonvalmistajat, mm. BMW, suunnittelivat vetytoimisia polttomoottoriautoja /5, s. 3/. Vuonna 2006 BMW tuotti pienen erän Hydrogen 7 –mallin vetyautoja, joissa vety varastoidaan nestemäisenä ja polttoaineena voidaan käyttää myös bensiiniä /13; 5, s. 72/. Tänä päivänä autonvalmistajat keskittävät kehitystyönsä kuitenkin pääasiassa vetykäyttöisiin polttokennoautoihin, joten vety ei ainakaan toistaiseksi ole yleistynyt polttomoottorien polttoaineena.

### 3.2 Polttokennot

Polttokenno on sähkökemiallinen laite, joka tuottaa sähköä ja lämpöä hapettamalla polttoainetta hapella /2, s. 648/. Polttomoottoreihin verrattuna polttokennoilla on korkea hyötysuhde ja ne tuottavat vähän tai eivät lainkaan ympäristölle haitallisia päästöjä. Vety-happi-polttokennon käyttöjännite on normaalisti n. 0,7 V, ja jännitteen nostamiseksi kennoja kytketään sarjaan kennostoiksi /7/. Polttokennoissa toistaiseksi vedyn lisäksi käytettäviä polttoaineita ovat maakaasu (metaani), hiilidioksidi ja metanoli.

Polttokennot ovat galvaanisen kennon sovelluksia, sillä niissä tuotetaan sähkövirtaa hapetus-pelkistys-reaktioilla. Kaikki polttokennot muodostuvat kahdesta elektrodista, anodista ja katodista sekä elektrolyytistä. Lisäksi tarvitaan katalyyttejä nopeuttamaan reaktioita. Vety-happi-polttokennossa puhdas vetykaasu tuodaan negatiiviselle anodille, jossa elektronit erotetaan vetymolekyyleistä ja näin syntyy positiivisia  $H^+$ -ioneja. Sekä elektronit että ionit kulkevat positiiviselle katodille: ionit elektrolyytin läpi ja elektronit kuorman, esimerkiksi sähkömoottorin, kautta. Katodille johdettu happi yhdistyy vetyioneihin ja elektroneihin muodostaen vettä. Alla on esitetty osareaktiot sekä kennoreaktio. /7./



Happi voidaan ottaa ympäröivästä ilmasta tai erillisestä happisäiliöstä /8, s. 155/.



Polttokennot erotellaan toimintalämpötilan ja elektrolyyttimateriaalien perusteella /8, s. 156/. Taulukossa 2 on esitetty erilaiset polttokennotyypit sekä niiden toimintalämpötila, hyötysuhde ja elektrolyyttimateriaali.

**TAULUKKO 2. Polttokennotyypit /8, s. 156–158; 7/.**

Tyyppi	Toimintalämpöt.	Hyötysuhde	Elektrolyytti
Alkalipolttokenno AFC	60 - 90 °C	50 - 60 %	35-50 % KOH, loput H <sub>2</sub> O
Polymeerielektrolyytti- membraanipolttokenno PEMFC	50 - 80 °C	50 - 60 %	ionijohtava membraani
Fosforihappopolttokenno PAFC	160 - 220 °C	55 %	fosforihappo
Sulakarbonaattipolttokenno MCFC	620 - 660 °C	60 - 65 %	sula karbonaattiseos
Kiinteäoksidipolttokenno SOFC	800 - 1000 °C	55 - 65 %	kiinteä keraaminen

Taulukon tyypeistä AFC-, PEMFC- ja PAFC-polttokennot kuuluvat matalan lämpötilan polttokennoihin, ja MCFC- ja SOFC-kennot taas korkean lämpötilan polttokennoihin. PEMFC on matalimman lämpötilansa vuoksi helppokäyttöinen ja soveltuu ajoneuvoihin, sillä se alkaa toimia jo lähellä nollaa celsiusastetta /8, s. 157/. PEMFC:stä on myös metanolia polttoaineenaan käyttävä sovellus, metanolipolttokenno DMFC.

Polttokennolla on sekä taloudellisia että ekologisia etuja polttomoottoreihin nähden: polttokennojen hyötysuhde (käytännössä yli 50 %) on paljon polttomoottoreita (15 - 20 %) korkeampi, ja kun polttoaineena käytetään puhdasta vetyä, ei hapetusreaktiossa synny haitallisia päästöjä. Myös typenoksidien muodostuminen on vähäisempää matalamman toimintalämpötilan vuoksi. Palamistuotteena hiilidioksidia tuottavien polttokennojen CO<sub>2</sub>-päästömäärät ovat matalammat, sillä polttoainetta ei kulu saman tehon tuottamiseen yhtä paljon. Parempi hyötysuhde ilmenee erityisesti vaihtelevilla kuormilla, sillä polttomoottorin hyötysuhde on sitä matalampi mitä pienemmällä teholla toimitaan. Polttokennon hyötysuhde taas laskee maksimitehoa lähestyttäessä. Suurin

osa normaaliajosta tapahtuu osateholla, jolloin polttokennolla on merkittävästi parempi hyötysuhde. /7./

Suomessa vetypolttokennoautot tulevat myyntiin vuonna 2015. Tankkausasemia on tällä hetkellä kaksi, yksi Helsingissä ja yksi Voikoskella. /16./ Suomessa toistaiseksi ainoa käytössä oleva sarjavalmisteen vetyauto, Hyundai ix35, on käytössä kaasuntuottajayhtiö Voikoskella, joka toimii maamme edelläkävijänä myös vedyn tuotannossa ja kuljetuksessa.

#### **4 VARASTOINTITAVAT AUTOISSA**

Vety voidaan varastoida autoissa säiliöissä, joiden rakenne ja koko riippuu vedyn olomuodosta. Säiliöiden kehityksessä ja käyttöönotossa on huomioitava erityisesti säiliöille asetetut turvallisuus- ja kestävyysvaatimukset, joita ovat EU-alueella mm. lämmön- ja iskunkestävyys sekä säiliömateriaalin kyky sietää kosketusta vedyn kanssa. Myös vetyjärjestelmän muiden osien turvallisuus on varmistettava testein. /4./ Euroopan parlamentin ja neuvoston asetuksessa (EY) N:o 79/2009 on selostettu testit, jotka vaaditaan tehtäväksi vetysäiliöille ennen niiden käyttöönottoa.

Tässä opinnäytetyössä on esitelty vedyn varastointi ajoneuvoissa puhtaana kaasumaisena ja nestemäisenä aineena sekä yhdistettynä joihinkin muihin kemiallisiin yhdisteisiin. Kaasumainen vety on saanut suurimman huomioarvon yleisyytensä vuoksi.

##### **4.1 Kaasumainen vety**

Tällä hetkellä ylivoimaisesti yleisin keino vedyn varastoimiseen on varastointi puristettuna kaasuna /5, s. 98/. Ajoneuvokäytössä vetysäiliön paine on 35 MPa tai 70 MPa /11/. Suuri paine on kaasumaisen vedyn varastoinnissa välttämätön, sillä normaalilla ilmanpaineella ei voida saavuttaa järkevää käyttösdettä kohtuullisen kokoisilla säiliöillä. Säiliömateriaaleilta vaaditaan suurta lujuutta ja kestävyyttä, jotta kaasumaisen vedyn käyttö moottoriajoneuvon polttoaineena olisi turvallista.

#### 4.1.1 Säiliötyypit ja -materiaalit

Vedyn varastointiin käytetyt painesäiliöt luokitellaan neljään eri tyyppiin:

- Tyyppi I: metallisäiliö, metalli joko terästä tai alumiinia  
enimmäispaine 17,5 MPa
- Tyyppi II: metallisäiliö, metalli joko terästä tai alumiinia  
lieriöosastaan päällystetty kuitukomposiitilla  
enimmäispaine 30 MPa
- Tyyppi III: komposiittisäiliö, jossa metallinen sisäsäiliö (terästä/alumiinia)  
enimmäispaine 44 MPa
- Tyyppi IV: komposiittisäiliö, jossa sisäsäiliö HDPE:tä  
enimmäispaine 70 MPa tai korkeampi /5, s.114/.

Yleisin vetypainesäiliöissä käytetty materiaali on matalaseosteinen teräs. Sekä ferriittisiä että austeniittisiä teräksiä käytetään. Alumiiniseokset ovat myös sopivia säiliömateriaaleja keveytensä ansiosta, mutta ne soveltuvat paremmin nestemäisen vedyn varastointiin pienemmän lujuutensa vuoksi. Koska ajoneuvokäytössä keveys on polttoainesäiliön yksi tärkeimmistä ominaisuuksista, ovat komposiittimateriaalit suosittu vaihtoehto vetysäiliöiden valmistusmateriaaleina. Komposiiteissa käytetään lujitteena erilaisia kuituja lasikuidusta hiilikuituun. Olennainen ominaisuus näille materiaaleille on matala vedyn läpäisyaste, sillä pienikokoiset vetyatomit kykenevät läpäisemään materiaalipintoja. /5, s. 107 - 109./

Säiliömateriaalit tulee valita siten, että ne kestävät korkeaa painetta ja iskuja eivätkä kulu ollessaan kosketuksissa vedyn kanssa, sillä vety heikentää joitakin materiaaleja kiinnittymällä säiliön pintaan. Vetyhauraudessa molekylaarinen vety adsorboituu metallipintaan ja muodostaa siinä yksiatomista vetyä. Vedyn liukeneminen metalliin aiheuttaa reaktion, joka saa rakenteen haurastumaan. Haurastumisen seurauksena materiaali kovettuu ja muokattavuus huononee merkittävästi, jolloin materiaali voi haljeta huomattavasti normaalia myötörajaa matalammassa rasituksessa. Vetyhaurautta esiintyy erityisen herkästi nikkelillä ja nikkelseoksilla sekä titaanilla ja titaaniseoksilla. Käyttökelpoisia säiliömateriaaleja ovat messinki ja useimmat kupariseokset, alumiini ja alumiiniseokset sekä beryllium-kupariseokset. Teräksillä ilmiön vaikutus riippuu

materiaalin kemiallisesta koostumuksesta, lämmöstä, mekaanisesta käsittelystä, mikrorakenteesta, epäpuhtauksista ja lujuudesta. /5, s. 106 - 107./

Toinen säiliömateriaalia heikentävä ilmiö on vetyhyökkäys. Sitä esiintyy teräksissä, jotka sisältävät hiiltä, ja siinä itse materiaalin sisältämä vety voi reagoida hiilen kanssa ja muodostaa metaania. Metaani kerääntyy korkeissa paineissa materiaalin tyhjiin huokosiin ja aiheuttaa halkeamia ja mellottumista (hiilipitoisuuden alenemista), jolloin materiaalin lujuus kärsii merkittävästi. Vetyhyökkäyksen riski kasvaa lämpötilan ja paineen kasvaessa. Ilmiön esiintymisen riskiä voidaan vähentää esim. lisäämällä materiaaliin kromia tai titaania. Alumiinin ja nikkelin lisääminen taas pahentaa ongelmaa. /5, s. 107./

#### **4.1.2 Ongelmakohdat ja ratkaisut**

Kaasumaisen vedyn varastoinnissa ongelmia tuottavat säiliön kapasiteetti, korkea paine ja kustannukset. Säiliön tulisi olla mahdollisimman pienikokoinen ja kevyt, mutta samalla kyetä varastoimaan riittävästi polttoainetta. Korkea paine heikentää ajoneuvon turvallisuutta, ja kustannuksia lisäävät erityisesti säiliömateriaalin lujittamiseen käytettävät kalliit kuidut. Kapasiteettia voidaan kasvattaa jäähdyttämällä kaasua, jolloin kaasun tiheys nousee ja pienempään tilavuuteen mahtuu enemmän vetyä. Tämä vaatii kuitenkin tilaa vievän jäähdytysjärjestelmän. Säiliöitä pyritään myös muotoilemaan ja yhdistelemään niin, että ne veisivät vähemmän tilaa ajoneuvon rakenteissa. Kuitumateriaaleista hiilikuidusta pyritään tekemään edullisempaa sen kestävyysominaisuuksiensa kärsimättä, jotta kustannuksia saataisiin pienennettyä. /14./

Perinteisten keinojen ohella on kehitetty uudenlaisia tapoja varastoida kaasumaista vetyä. Huhtikuussa 2010 uutisoitiin israelilaisten tutkijoiden kehittämästä menetelmästä, jossa vety pumpataan ohuisiin lasiputkiin. Korkean paineen kestäviä lasiputkia mahtuu 370 juomapillin paksuiseen sylinteriin, ja 11 000 putkellista vetyä riittää 400 kilometrin ajomatkaan. /15./

#### **4.1.3 Polttoaineen tankkaus**

Kaasumaista vetyä tankataan korkeapaineisista säiliöistä tankkausasemilla. Tankkaus-paineen tulee olla ajoneuvon säiliöpainetta korkeampi, jotta vedyn siirtäminen on

mahdollista. Kun enimmäistäyttöpaine on 35 MPa, on aseman säiliöpaine 40 - 50 MPa, ja 70 MPa:n enimmäistäyttöpaineelle aseman säiliöpaine on 85 - 100 MPa. Vedyn lämpötila nousee tankkauksen aikana, minkä vuoksi asemalla on oltava vedyn esijäähdytyslaitteisto. Laitteisto varmistaa, ettei asemalla sallittuja vedyn lämpötila- ja painerajoja ylitetä. /11./ Tankkaus kestää alle viisi minuuttia /16/.

Vety voidaan tuoda tankkausasemalle putkiston kautta tai autokuljetuksella, tai se voidaan tuottaa elektrolyysillä tankkausasemalla esim. aurinkovoiman avulla. Vety paineistetaan kompressoreilla ja säilytetään sitten korkeapainesäiliöissä. Lisäksi asemalla on vedyn puhdistukseen ja annostelun hallintaan liittyvää laitteistoa. Vety siirtyy ajoneuvon polttoainesäiliöön tankkausaseman toimintaa ohjaavan automatiikan avulla. /11./

## 4.2 Nestemäinen vety

Tankatun vedyn energiatiheyttä voidaan parantaa varastoimalla se nesteenä -253 °C:ssa /10; 14/. Nestemäisen vedyn varastointiin käytettävissä kryogeenisäiliöissä tärkeintä on varmistaa säiliön tiiviys ja tehokas lämpöeristys. Kaasumaisen vedyn varastointiin käytettävien säiliöiden tapaan myös nesteen varastoinnissa käytetään kaksikerroksisia säiliöitä. Nestevedyn käyttö soveltuu polttoaineen jatkuvan jäähdytystarpeen vuoksi ajoneuvoihin, jotka ovat jatkuvassa käytössä /10/. Vaikka vedyn energiatiheys paranee nesteytettäessä, on se silti muita nestemäisiä polttoaineita paljon matalampi: esimerkiksi litra nestemäistä vetyä sisältää 70 g vetyä, kun taas litra bensiiniä sisältää noin 105 g vetyä. /5, s. 114/ Lisäksi 30 % vedyn sisältämästä energiasta kuluu nesteytysprosessissa /14/.

Nestevetyä käytetään suurimmaksi osaksi avaruussovellusten polttoaineena säiliöiden korkean hinnan ja rakennevaatimusten vuoksi. Ajoneuvosovelluksissa nykyaikaisen nestevetysäiliön kapasiteetti on noin 9 kg. Säiliön matalan paineen ansiosta säiliötä voidaan muotoilla auton rakenteisiin sopivaksi. Säiliötä täytettäessä tulee sen täyttömäärä rajata noin 85 prosenttiin säiliötilavuudesta, jotta polttoaineella on riittävästi tilaa laajeta lämmön vaikutuksesta /5, s. 70/.

#### 4.2.1 Säiliömateriaalien valinta ja eristys

Tärkein vaatimus säiliömateriaalille on soveltuvuus mataliin lämpötiloihin. Tavallisia materiaaleja nestevetysäiliöissä ovat metallit, kuten ruostumaton teräs ja alumiini. Tyypillisesti säiliössä on kaksi austeniittisesta ruostumattomasta teräksestä valmistettua kerrosta, joiden välissä on tyhjiö ja mahdollisesti eristekerros. Tyhjiöinnillä saavutetaan huomattavasti parempi lämmöneristys: pelkällä eristemateriaalilla säiliön lämmönjohtavuus on yli  $10^{-2} \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$ , kun taas tyhjiötä ja eristemateriaalikerroksia käyttämällä voidaan saavuttaa jopa  $10^{-5} \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$ :n lämmönjohtavuusarvo. Eristemateriaaleiksi soveltuvat eristevaahdot ja – kuidut, esim. polyuretaani (lämmönjohtavuus n.  $2 \cdot 10^{-2} \text{ W/(m}^{\circ}\text{K)}$ ). /5, s. 123 - 124./

#### 4.2.2 Ongelmakohdat ja ratkaisut

Nestemäisen vedyn varastoinnissa ongelmia aiheuttavat vedyn haihtuminen, tilavuus ja säiliöiden korkea hinta /14/. Haihtumista on lähes mahdoton täysin estää, ja lämpöeristys lisää säiliöiden kokoa ja samalla massaa. Eristäminen myös nostaa säiliöiden hintaa.

Haihtuvan vedyn määrä riippuu mm. lämpöeristyksestä sekä säiliön koosta ja muodosta. Säiliöön voi päästä sen ulkopuolelta lämpöä johtumalla, konvektiolla (kuljettumalla) tai säteilemällä. Johtumista voidaan rajoittaa käyttämällä huonosti lämpöä johtavia säiliömateriaaleja. Kuljettumisen rajoittamiseksi kaksoisseinämän välinen tila voidaan tyhjiöidä. Lämpösäteily voidaan minimoida käyttämällä monikerroksista eristystä. Lämpöä kehittyy myös säiliössä itsessään johtuen vetymolekyylien muodonmuutoksesta (ortho-para-konversio) ja nesteen aaltoilusta kiihdytys- ja jarrutustilanteissa. Koska haihtumista ei voida täysin estää, on tärkeää liittää säiliöön toimiva ilmanpoistojärjestelmä, jotta paine säiliössä ei pääse nousemaan liian korkeaksi. /5, s. 121 - 122./

#### 4.3 Metallihydridit

Vety voidaan sitoa metallipulveriin, jolloin muodostuu metallihydridejä. Metallihydridejä muodostavat metallit ja seokset, jotka voivat absorboida vetyä vapauttaen prosessissa samalla lämpöä. Vedyn säilyttäminen metallihydridissä lisää ajoneuvon tur-

vallisuutta, sillä vedyn irtoaminen metallista vaatii aina energiaa (lämpöä), sekä vähentää tilantarvetta metallihydridien suuremman tiheyden ansiosta. /5, s. 131 - 132./ Toistaiseksi metallihydridien käyttö ajoneuvojen polttoaineen varastointivälineenä vaatii kuitenkin vielä kehittämistä käyttölämpötilojen ja –paineiden aiheuttamien haasteiden vuoksi, eikä käytännön sovelluksia ole. Metalleihin ei myöskään voida sitoa suuria määriä vetyä: vedyn massaprosenttiosuus on korkeimmillaankin vain noin 10 m-% yhdisteestä /5, s. 146/.

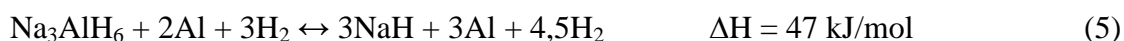
#### 4.3.1 Metallihydridityypit ja erilaiset metallihydrit

Metallihydridissä voi olla yksi tai useampi metalli. Monimetallisia hydridejä muodostavien yhdisteiden seitsemän yleisintä tyyppiä ovat  $AB_5$ ,  $AB_2$ ,  $AB$ ,  $A_2B$ ,  $AB_3$ ,  $A_2B_7$  ja  $A_6B_{23}$ . Aine A on yleensä harvinainen maametalli (lantanoidi, skandium tai yttrium), joka reagoi herkästi vedyn kanssa. Aine B on usein siirtymämetalli, joka reagoi huonosti vedyn kanssa ja muodostaa epästabiileja hydridejä, esimerkiksi nikkeli, koboltti, alumiini, mangaani tai rauta.  $AB_5$ -yhdisteitä on 330,  $A_2B$ -yhdisteitä 103,  $AB$ -yhdisteitä 156 ja  $AB_2$ -yhdisteitä yli 500. A:n ja B:n huolellisella valinnalla on mahdollista luoda sellainen vedyn lähteenä toimiva hydridi, joka toimii laajalla painealueella. Esimerkki  $AB_5$ -yhdisteestä on  $LaNi_5$ , joka muodostaa hydridin  $LaNiH_6$ . /5, s. 135 - 136./

Yksimetallisista hydrideistä magnesiumhydridi  $MgH_2$  on herättänyt tutkijoiden keskuudessa kiinnostusta suuren vedyn varastointikapasiteettinsa (7,7 m-%), keveytensä ja edullisen hintansa vuoksi. Magnesiumhydridi on termodynaamisesti stabiili ja vaatii siksi 0,1 MPa:n paineessa jopa 330 °C:n lämpötilan, ennen kuin vety voi irrota yhdisteestä. Tämä lämpötila on käytännön sovelluksille liian korkea, minkä vuoksi hajoomislämpötilaa on pyritty alentamaan mm. lisäämällä yhdisteeseen katalyyttiä. Myös hidas reaktionopeus vaikeuttaa magnesiumhydridin käyttöönottoa. /5, s. 137./

Metallihydridien yhtenä ongelmana on niiden suuri massa, minkä vuoksi metallien valinnassa suositaan mahdollisimman kevyitä alkuaineita. Yksi esimerkki kevytmetallihydrideistä ovat alkalimetallialumiinihydrit, jotka sisältävät alumiinia, vetyä ja yhtä tai useampaa muuta metallia.  $NaAlH_4$  ja  $LiAlH_4$  ovat lupaavia vaihtoehtoja korkean vetypitoisuuden vuoksi, sillä ne luovuttavat kuumennettaessa vetyä 5,6 m-% ja 7,9 m-%. Tämän hetken tutkituin vaihtoehto alkalimetallialumiinihydrideistä on

$\text{NaAlH}_4$ , jonka sisältämä vety alkaa vapautua kohtuullisen matalassa lämpötilassa, vain  $80\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa. Lisäksi yhdistettä on hyvin saatavilla, ja reaktiota voidaan nopeuttaa lisäämällä titaania. Hajoamisreaktio tapahtuu kuitenkin kahdessa osassa, ja vain ensimmäinen osa voidaan toteuttaa PEM-polttokennon normaalilla toimintalämpötila-alueella. Tällöin osa vedystä jää metallihydridiin, eikä kaikkea vetyä saada polttoaine-käyttöön edes katalyyttiä käyttämällä. /5, s. 141./ Alla on esitetty  $\text{NaAlH}_4$ :n hajoamisreaktiot ja entalpian muutokset /5, s. 141/.



### 4.3.2 Käyttö ajoneuvoissa

Jotta metallihydridiä voidaan käyttää vedyn lähteenä yhä uudelleen, tulee sen kyetä reagoimaan sekä vetyä absorboimaan että vapauttavaan suuntaan, eli vetyä täytyy voida tankata polttoainesäiliöön sen loppuessa. Korkeiden hajoamisreaktiolämpötilojen lisäksi ongelmana on eksotermisten muodostumisreaktioiden aiheuttama suuri lämmönmuodostus tankkauksen aikana /14/. Toistaiseksi kehitettyjä hydridejä ei voida vielä käyttää ajoneuvoissa vedyn varastointiin, mutta ne voivat toimia tulevaisuuden hydridien esiasteina ja edistää varastointimuodon kehitystä. Metallihydridejä käytetään kuitenkin jo monipuolisesti teollisuudessa, mm. sähkökemiassa (akut, paristot, katalyytit), puhdistuksessa ja isotooppien erotuksessa. /5, s. 149./

## 4.4 Muut varastointitavat

Metallihydridien lisäksi vetyä voidaan varastoida myös muissa yhdisteissä, joista se saadaan vapautettua polttokennon käyttöön. Joissain tapauksissa nämä yhdisteet ovat käyttökelpoisia sellaisenaan ilman vedyn erottamista.

### 4.4.1 Hiilivedyt

Hiilivedyt ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät ainoastaan hiiltä ja vetyä. Hiilivetyjä on mahdollista käyttää vedyn lähteenä ja niiden hajotessa syntyy vain vetyä ja alkuperäistä yhdistettä, josta osa vedystä on irronnut. Tankatessa vetyä liitetään aromaattiseen (bentseenirenkaan sisältävään) hiilivetyyn, ja polttokennon käytettäväksi



purettaessa vety irttaa syntyneestä sykloalkaanista. Taulukossa 3 on esitetty aromaattisten hiilivetyjen ominaisuuksia.

**TAULUKKO 3. Aromaattisten hiilivetyjen ominaisuuksia /5, s. 172/.**

Hiilivety	Kemiallinen kaava	Moolimassa (g/mol)	Vedyn m-%-osuus	Sulamispiste (°C)	Kiehumispiste (°C)
Bentseeni	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78,11	7,60	5,50	80,10
Tolueeni	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92,14	8,60	-93,00	110,60
Naftaleeni	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,17	6,20	80,26	218,00
Tetraliini	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	132,20	9,07	-35,80	206,00
1-metyyli-dekaliini	C <sub>11</sub> H <sub>10</sub>	142,20	7,03	-22,00	240,00 - 243,00
Bifenyyli	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	154,21	6,48	69,20	255,00

Vedyn massaprocenttiosuus aromaattisissa hiilivedyissä on siis n. 6 - 10 %. Hiilivedyt ovat huoneenlämpötilassa pääasiassa nesteitä ja niiden kiehumispiste nousee yhdisteen sisältämien hiili- ja vetyatomien määrän noustessa (moolimassan kasvaessa). Aromaattisiin hiilivetyihin lisätään vetyä additioreaktiolla (vedytys), jolloin kaksoissidokset katkeavat ja reaktiotuotteina syntyy sykloalkaaneja. Additio tapahtuu 100 - 250 °C:n lämpötilassa ja 0,1 - 1 MPa:n paineessa, ja reaktiossa vapautuu samalla lämpöä. Vastaavasti vedyn eliminaatio sykloalkaanista sitoo lämpöä ja reaktio tapahtuu yli 250 °C:n lämpötilassa. Lisäksi reaktioita nopeuttamaan tarvitaan platina- tai nikkelipohjaista katalyyttiä. /5, s. 172./ Yhtälö 6 kuvaa bentseenin ja vedyn reaktiota sykloheksaaniksi /5, s. 172/.



Käytettäessä syklisiä hiilivetyjä vedyn lähteenä on huomioitava erityisesti vedyn eliminaatiolämpötila, konversio ja katalyyttien sopivuus. Optimoimalla reaktioolosuhteita voidaan sykloalkaaneista saada merkittäviä määriä vetyä käyttöön.

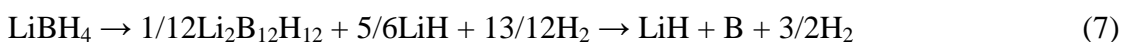
#### 4.4.2 Ammoniakki

Vedyn ja typen yhdisteistä ammoniakkia  $\text{NH}_3$  on käytetty sellaisenaan mm. Belgiassa linja-autojen polttomoottorien polttoaineena. Ammoniakki voidaan helposti varastoida nestemäisenä ja käyttää kaasumaisena, sillä on korkea energiasisältö ja se on turvallista käyttää. Sitä voidaan käyttää suoraan kiinteäoksidipolttokennossa, tai sen sisältämä vety voidaan erottaa yhdisteestä ja käyttää alkali- tai polymeerielektrolyyttimembraanipolttokennossa. PEM-polttokennon tapauksessa on varmistuttava käytettävän vedyn puhtaudesta, sillä kennotyyppi ei siedä ammoniakkijäämiä. /5, s. 183./

Ammoniakki voidaan varastoida nesteinä joko  $-33\text{ }^\circ\text{C}$ :ssa ilmanpaineessa tai paineistetussa säiliössä. Teräs ja ruostumaton teräs ovat nestemäiselle ammoniakille sopivia säiliömateriaaleja. Nestemäisen muodon lisäksi ammoniakki voidaan varastoida paineistettuna kaasuna tai kiinteänä suoloissa, esim. magnesiumkloridissa ja kalsiumkloridissa. Vety saadaan erotettua kaasumaisesta ammoniakista joko metallihydridien avulla, elektrolyysillä tai katalyyttisellä hajottamisella: hajoaminen on endoterminen reaktio ja sen konversio riippuu reaktiopaineesta ja lämpötilasta. Esimerkiksi 700 K:n lämpötilassa ja 100 kPa:n paineessa konversio on jopa 99,1 %. Metallihydridejä voidaan käyttää erottamaan vety ammoniakista normaalilämpötilassa. /5, s. 187 - 189./

#### 4.4.3 Boorihydritit

Boorihydritit ovat myös kiinnostava vaihtoehto, sillä ne sisältävät merkittävän määrän vetyä (jopa 20 m-%). Niitä on lukuisia erilaisia ja yhdisteiden muoto on  $\text{M}(\text{BH})_n$  ( $\text{M}$  = metalli). Alkalimetalleista boorihydridejä muodostavat litium, natrium, kalium, rubidium ja cesium, ja maa-alkalimetalleista beryllium, magnesium ja kalsium. Alkali- tai maa-alkalimetallia sisältävät boorihydritit ovat valkoisia ja kristallimaisia yhdisteitä, jotka ovat herkkiä kosteudelle. Esimerkkejä tällaisista yhdisteistä ovat natriumboorihydridi  $\text{NaBH}_4$  ja litiumboorihydridi  $\text{LiBH}_4$ . /5, s. 146 - 147./ Alla on esitetty litiumboorihydridin hajoamisreaktio /3, s. 66/.



$\text{LiH}$  on hyvin stabiili ja hajoaa vain hyvin korkeissa lämpötiloissa, joten yhdestä  $\text{LiBH}_4$ -molekyylistä on mahdollista saada vain kolme vetyatomia (13,8 m-% litium-

boorihydridin sisältämästä vedystä saadaan käyttöön). Jo tämän vetymäärän purkamisen yhdisteestä vaatii ilman katalyyttiä 550 °C:n lämpötilan, mutta esimerkiksi piidioksidilla SiO<sub>2</sub> saadaan korkein vaadittu lämpötila laskettua 450 °C:een. Jauhamalla litiumboorihydridi metallioksidin tai -kloridin kanssa voidaan myös alentaa hajoamislämpötilaa, mutta yhdisteen palautus hajoamistuotteista takaisin litiumboorihydridiksi tuottaa vielä vaikeuksia. /3, s. 66 - 69./

Boorihydrideistä erityisesti natriumboorihydridi NaBH<sub>4</sub> ja ammoniumboraani H<sub>3</sub>BNH<sub>3</sub> ovat olleet viime aikoina tutkimuksen kohteena. Natriumboorihydridin sulamispiste on 400 °C ja moolimassa 37,83 g/mol ja se voidaan varastoida joko kiinteänä tai liuoksena, jolloin siitä ei vapaudu vetyä huoneenlämmössä. NaBH<sub>4</sub> voidaan käyttää sellaisenaan PEM-polttokennossa, mikä vähentää järjestelmän monimutkaisuutta ja mahdollistaa lämmön siirron pois polttokennosta nesteen mukana. Yhdisteen sisältämä vety voidaan myös erottaa siitä hydrolyysillä tai lämmön avulla. Hydrolyytisessä vapautuksessa natriumboorihydridin vesiliuos pumpataan katalyytin (esim. rutenium) läpi, jolloin tuotteena syntyy erittäin puhtaan vedyn lisäksi yleensä natriumboraatin liuos ja vapautuu lämpöä. Syntynyt liuos ei ole kuitenkaan helposti muutettavissa takaisin lähtöaineikseen, joten reaktion palautuvuus on ongelma. /5, s. 191 - 192./ Alla on esitetty natriumboorihydridin hydrolyysireaktio /5, s. 192/.



Ammoniumboraani on normaalilämpötilassa kiinteä ja liukenee veteen. Sen sulamispiste on 97,61 °C ja moolimassa 30,87 g/mol, ja sitä voidaan tuottaa suoraan ammoniakista ja diboraanista B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Vety voidaan vapauttaa ammoniumboraanista mm. hydrolyysillä happoliuoksessa, lämmön avulla hajottamalla tai lisäämällä yhdisteeseen voimakkaasti hapettavaa ainetta, tai ammoniumboraania voidaan käyttää polttokennossa sellaisenaan. Myös ammoniumboraanin palautus on vaikeaa, sillä vedyn vapautus johtaa useisiin erilaisiin reaktiotuotteisiin. /5, s. 193 - 194./

Boorihydridit vaativat myös korkeita lämpötiloja hajoamisreaktioihin, joten niiden käyttö ajoneuvoissa ei ole vielä mahdollista /5, s. 148/.

## 5 VARASTOINTITAVAT VERTAILUSSA

Yllä esitellyillä varastointitavoilla on jokaisella sekä etuja että haittoja, ja toistaiseksi vedyn varastoinnissa liikkuvissa ajoneuvoissa on useita haasteita, kuten säiliöiden massa ja suuret kustannukset. Säiliöt osaltaan vaikuttavat vetyautojen korkeisiin hintoihin, ja erityisen tärkeää onkin kehittää materiaaleja, joilla kustannukset saadaan alhaisiksi ja vetyautot tavallisten kuluttajien saataville. Vetytalous kuitenkin kasvaa alan tutkimuksen edistyessä, ja vasta tulevaisuudessa nähdään, kuinka suuren osuuden vetyautot tulevat maailman autokannasta kattamaan. Esimerkiksi vetypolttokennoauto Hyundai ix35 osoittaa, että vedyn varastointi turvallisesti on mahdollista jo nykyteknikalla.

Varastointi painesäiliössä kaasuna on siis tämän hetken yleisin tapa säilöä vetyä ajoneuvoissa, sillä painesäiliö ei yleensä vaadi jäähdytystä (pois lukien säiliöt, joita jäähdytetään kaasun tilavuuden pienentämiseksi), puhtaan vedyn varastointi pienentää säiliön massaa verrattuna metallihydrideihin, eikä säiliössä tarvita eriste- tai tyhjiökerroksia. Myös säiliön täyttö on suhteellisen nopeaa. Painesäiliö on kuitenkin valmistettava niin, ettei siitä pääse vuotamaan kaasua ulos ja että se kestää kovia iskuja ja jatkuvaä tärisevää rasitusta. Painesäiliöitä ei myöskään voida muotoilla vapaasti tilansäästöä tavoiteltaessa.

Vety varastoidaan nestemäisenä, kun sen energiatiheyttä halutaan parantaa. Muihin varastointitapoihin verrattuna nestevedyn haittapuolia ovat raskaat ja kalliit, eristystä vaativat säiliöt, jäähdytyslaitteiston tarve, nesteyttämisestä johtuvat energiahäviöt sekä vedyn haihtuminen lämmön vaikutuksesta. Haihtuva vety on johdettava ulos säiliöstä, jotta säiliön sisäinen paine ei nousisi liian suureksi, mikä on haitallista erityisesti sisätiloissa. Matalan paineen vuoksi nestesäiliöitä voidaan kuitenkin muotoilla painesäiliöitä vapaammin.

Nesteisiin tai kiinteisiin aineisiin, kuten metallihydrideihin, sitoutuneen vedyn varastointi lisää järjestelmän turvallisuutta, sillä vety ei purkaudu aineesta ilman energiaa. Metallit ovat kuitenkin raskaita aineita (vedyn moolimassa 1,008 g/mol, litiumin 6,941 g/mol, alumiinin 26,98 g/mol /12, s. 167/), ja niissä voi olla vetyä yleensä vain korkeintaan 10 m-%. Kaikkea vetyä ei saada aina purettua yhdisteestä, ja vedyn liittäminen ja purkaminen vaativat korkeita lämpötiloja ja/tai katalyyttejä. Tämän vuoksi

vedyn tankkaus on hidasta. Joidenkin aineiden kohdalla koko yhdiste joudutaan poistamaan polttoainesäiliöstä tankkauksen yhteydessä ja kierrättämään laitoksessa, jossa siihen liitetään uutta vetyä. Tällaiset järjestelmät vaativat myös infrastruktuurilta suuria muutoksia. Kaikkia yhdisteitä ei voida hajoamisreaktion jälkeen edes yksinkertaisesti palauttaa takaisin lähtöaineeksi useiden erilaisten reaktiotuotteiden vuoksi. Vaihtoehtona on käyttää esim. ammoniakkia polttokennon tehonlähteenä sellaisenaan. Vedyn sitomista muihin aineisiin pidetään tulevaisuudessa potentiaalisena varastointitapana turvallisuutensa vuoksi.

## 6 POHDINTA

Vedyn varastointi ajoneuvoissa on kehittynyt viime vuosina lupaavaan suuntaan. Vetyautojen tulo markkinoille ensi vuonna kertoo, että vedyn varastointi ja käyttö polttoaineena on mahdollista myös liikkuvissa, suuria rasituksia vastaanottavissa kohteissa. Autojen korkea hinta tulee kuitenkin rajoittamaan niiden suosion kasvua vielä toistaiseksi. Halvempien säiliömateriaalien ja uusien varastointimuotojen käyttöönotto voi osaltaan laskea ostohintaa ja tuoda vetyautot useampien kuluttajien saataville.

Paineistettua, kaasumaista vetyä käytettäessä tulee ottaa huomioon säiliön lujuus ja säiliömateriaalin läpi tunkeutuvan vedyn määrä. Lujuutta lisäävät kalliit kuidut, joiden hinnan laskeminen laskisi samalla kaasuvetyä käyttävien ajoneuvojen hintaa. Kaasumaisen vedyn käyttö on jo nyt mahdollista, joten kehitystyö suuntautunee lähinnä juuri kustannusten alentamiseen sekä säiliöiden tilavuuden pienentämiseen.

Nestemäistä vetyä käytetään mm. BMW:n polttomoottorikäyttöisessä vetyautossa, mutta autonvalmistajat eivät vaikuta olevan kiinnostuneita siitä suuremmassa mittakaavassa, minkä vuoksi varastointi nesteinä ei todennäköisesti tule olemaan kovin yleinen tapa säilöä vetyä ajoneuvoissa. Kalliit ja tilaa vievät jäähdytyslaitteistot sekä ajoneuvon massaa lisäävät polttoainesäiliön eristekerrokset tekevät nestemäisestä varastointimuodosta kaasumaista huonomman vaihtoehdon.

Metallihydridejä ei ole vielä otettu käyttöön ajoneuvojen polttoaineen varastoinnissa, mutta niitä on tutkittu paljon ja löydetty lupaavia yhdisteitä tähän käyttötarkoitukseen. Mikäli reaktionopeuteen ja –lämpötiloihin liittyvät ongelmat saadaan ratkaistua esi-

merkiksi sopivia katalyyttejä löytämällä, voidaan metallihydridejä käyttämällä lisätä vetysäiliöiden turvallisuutta ja kasvattaa varastoidun vedyn tiheyttä. Myös hiilivedyt, ammoniakki ja boorihydridit ovat käyttökelpoisia, kun niiden sisältämä vety saadaan polttokennon käyttöön toteutettavissa olevilla menetelmillä, ja vety voidaan liittää niihin uudelleen järkevässä ajassa. Ennen kuin saadaan kehitettyä parempia vaihtoehtoja, voitaisiin polttokennoissa käyttää sellaisia yhdisteitä, joiden palamistuotteena syntyvät aineet ovat vähemmän haitallisia kuin bensiinin ja dieselin tuottamat yhdisteet tai jotka tuottavat niitä vähemmän.

Vedyn yleistyminen ajoneuvokäytössä on siis lähinnä vain ajan kysymys. Autonvalmistajien panostaminen vetyautoihin osoittaa kiinnostuksen tähän puhtaaseen polttoainevaihtoehtoon olevan kasvussa. Autotekniikan kehitys on muillakin osa-alueilla, esimerkiksi moottoritekniikassa, niin nopeaa, että vedyn varastointiin liittyvät ongelmat ovat varmasti ratkaistavissa lähivuosina. Jo puhtaasti vetykäyttöisten ajoneuvojen tuleminen markkinoille on suuri edistysaskel.

## LÄHTEET

- 1 AGA. Vety on yleisin kaasumme. WWW-sivu.  
[http://www.aga.fi/international/web/lg/fi/like35agafi.nsf/docbyalias/gasschool\\_h\\_prop](http://www.aga.fi/international/web/lg/fi/like35agafi.nsf/docbyalias/gasschool_h_prop)  
 . Päivitetty 6.4.2014. Luettu 6.4.2014.
- 2 Bosch. Autoteknillinen taskukirja. Jyväskylä: Gummerus Oy. 2003.
- 3 Demirci, Umit B. & Miele, Philippe. Chemistry Research and Applications: Boron Hydrides, High Potential Hydrogen Storage Materials. New York, New York, USA: Nova Science Publishers, Inc. 2011.
- 4 Euroopan parlamentti ja Euroopan Unionin neuvosto. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 79/2009 vetykäyttöisten moottoriajoneuvojen tyyppihyväksynnästä ja direktiivin 2007/46/EY muuttamisesta. Euroopan unionin virallinen lehti. PDF-dokumentti. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:035:0032:0046:FI:PDF>. Julkaistu 4.2.2009. Luettu 24.3.2014.
- 5 Godula-Jopek, Agata & Jehle, Walter & Wellnitz, Joerg. Hydrogen Storage Technologies (2nd Edition). Somerset, New Jersey, USA: Wiley. 2012.
- 6 Helsingin Uutiset. Vetyautot katukuvaan vuonna 2015. WWW-artikkeli.  
<http://www.helsinginuutiset.fi/artikkeli/286622-vetyautot-katukuvaan-vuonna-2015>.  
 Julkaistu 25.3.2014.
- 7 Helsinki University of Technology, Laboratory of Advanced Energy Systems, New & Renewable Energy Systems Group. Polttokennotutkimus energiatieteiden laboratoriossa. WWW-sivusto. <http://tfy.tkk.fi/aes/AES/projects/renew/fuelcell/index.html>.  
 Päivitetty 7.9.2011. Luettu 20.2.2014.
- 8 Hoffman, Peter. Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. Cambridge, Massachusetts, USA: MIT Press. 2001.
- 9 Motiva. Kaasautot. WWW-sivu.  
[http://www.motiva.fi/liikenne/henkiloautoilu/valitse\\_auto\\_viisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/kaasautot](http://www.motiva.fi/liikenne/henkiloautoilu/valitse_auto_viisaasti/ajoneuvotekniikka/moottoritekniikka/kaasautot). Päivitetty 19.12.2013. Luettu 20.3.2014.
- 10 Motiva. Vety. WWW-sivu.  
[http://www.motiva.fi/liikenne/henkiloautoilu/valitse\\_auto\\_viisaasti/energialahteet/vety](http://www.motiva.fi/liikenne/henkiloautoilu/valitse_auto_viisaasti/energialahteet/vety). Päivitetty 10.2.2013. Luettu 10.2.2014.
- 11 Nissilä, Minna & Sarsama, Janne. Polttokennosovellusten ja vetytankkauksen turvallisuuden varmistaminen. PDF-dokumentti.  
<http://www.vtt.fi/inf/pdf/technology/2013/T112.pdf>. Julkaistu 2013. Luettu 01.03.2014.
- 12 Seppänen, Raimo & Kervinen, Martti & Parkkila, Irma & Karkela, Lea & Meriläinen, Pekka. MAOL-taulukot. Keuruu: Otava. 2005.

- 13 Tuormaa, Jussi. Koeajo: Suuri vety-Bemari on vallankumouksen airut. Tekniikka & Talous. <http://www.tekniikkatalous.fi/metalli/koeajo+suuri+vetybemari+on+vallankumouksen+airut/a77115>. Julkaistu 15.4.2008.
- 14 U.S. Department of Energy. Gaseous and Liquid Hydrogen Storage. WWW-sivu. [http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen\\_storage.html](http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/hydrogen_storage.html). Päivitetty 26.2.2014. Luettu 26.2.2014.
- 15 Vanhala, Laura. Vetyauto kehittyy: uusi tankki painaa puolet vähemmän. Tekniikka & Talous. <http://www.tekniikkatalous.fi/duuniauto/article397281.ece>. Julkaistu 21.4.2010.
- 16 Vilkmán, Anu. Vetyautot pian myyntiin – päästöinä vain vettä. Yle Uutiset. [http://yle.fi/uutiset/vetyautot\\_pian\\_myyntiin\\_-\\_paastoina\\_vain\\_vetta/7145339](http://yle.fi/uutiset/vetyautot_pian_myyntiin_-_paastoina_vain_vetta/7145339). Julkaistu 19.3.2014.